

# 原子間力顕微鏡による固体表面 - 粒子間の付着力測定と解析

Measuring Non-Electrostatic Adhesive Force between Solid Surfaces and Particles by Means of Atomic Force Microscopy

水口 由紀子\*  
Mizuguchi, Yukiko

宮本 賢人\*\*  
Miyamoto, Takahito

## 要旨

電子写真プロセス部材の評価法として開発が待望されていた「粒子と固体表面間の非静電的付着力評価方法」を確立することを目的とした検討を行なった。その結果、我々は原子間力顕微鏡（AFM）をその測定手段として用いることにより、非静電的付着力を直接的かつ定量的に評価する手法を開発した。さらに非静電的付着力を制御する因子である固体表面と粒子それぞれの表面エネルギー、固体表面の表面粗さ、硬さ、粒子の粒子径、湿度の影響を調べ、それらの妥当性を証明した。

## Abstract

A method of quantitatively measuring non-electrostatic adhesive force between solid surfaces and particles has long been desired as a tool in the study of electro-photographic devices. We have developed just such a method by employing atomic force microscope (AFM). This method has allowed us to study the relationships between adhesive force and surface energy, surface roughness, hardness, relative humidity, and particle diameter.

## 1 はじめに

近年、電子写真技術の開発において、トナーの小径化が進んでいる。トナーが小径化すると、トナーと電子写真部材間の付着力には、静電気力に加えてファンデルワールス（VdW）力に代表されるような非静電的な力の影響も大きくなるのが理論的に分かっている。それに伴い、非静電的な付着力を直接的に定量評価する有効な手段も待望されていた。

そこで本研究では、トナーと同等程度の粒径の粒子と固体表面間の非静電的な付着力評価方法の確立を目的とし、原子間力顕微鏡（AFM）をその測定手段として用いる検討を行った。検討にあたっては、トナーと同等程度の粒径の粒子を固定したプローブを自作した。その自作プローブを用いて、固体表面-粒子間の非静電的な付着力に特に影響すると予想された因子（粒子と固体表面の表面エネルギー、表面粗さ及び粒子の粒径の影響、環境変

動による影響）について検討を加えたので、その結果を報告する。

## 2 測定原理

AFMは、試料とプローブの間に働く原子間力を検出して、サンプル表面の三次元形状を測定する顕微鏡である。通常、AFMは表面形状測定に利用されることが多いが、試料とプローブの間に働く力を検出しながら測定するというAFMの利点を活かして、付着力を測定することもできる。その原理は次の通りである。

カンチレバーと呼ばれるプローブをサンプルに近付けていくと、プローブとサンプル間にVdW力などの表面間力が働く。その力によってカンチレバーにたわみやそりが生じる（Fig. 1, 2）。このたわみやそりによるレーザー光の変位を検出することによりカンチレバーの触れを測定する。

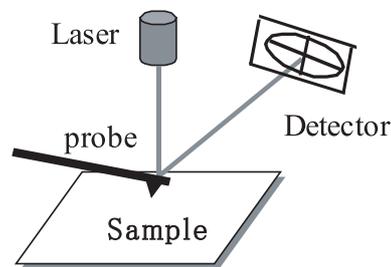


Fig.1 Schematic diagram of AFM

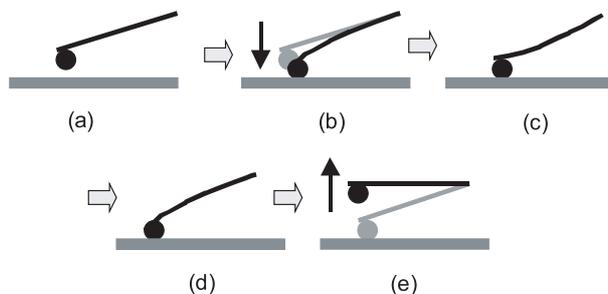


Fig.2 Deflection of cantilever due to tip-substrate interaction

\*コニカミノルタテクノロジーセンター(株)  
材料技術研究所 分析技術室  
\*\*コニカミノルタビジネステクノロジーズ(株)  
生産本部生産技術センター 先行デバイス技術部

カンチレバーの振れの量はフォースカーブ (Fig. 3) としてグラフにプロットされる。そのフォースカーブから読み取った振れの量とカンチレバーのバネ定数から、フックの法則  $F = kx$  ( $k$  はカンチレバーのバネ定数 [N/m]、 $x$  はカンチレバーの触れの量 [m] ) により付着力  $F$  が求まる。

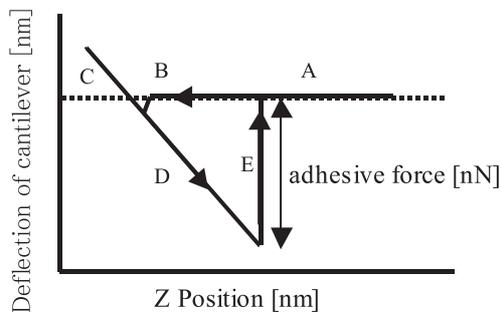


Fig.3 The example of typical force curve  
The adhesive force is calculated from the cantilever deflection by multiplying by cantilever spring constant

### 3 実験

フォースカーブ測定は、Digital Instruments社製 Nanoscope IIIaを用いて行なった。その際、トナーと同等程度の粒径 (5, 7, 9  $\mu\text{m}$ ) の真球状 $\text{SiO}_2$ またはPMMAを市販のカンチレバー先端に接着剤で固定し、これをプローブとして用いた (Fig. 4 は、9  $\mu\text{m}$  の $\text{SiO}_2$ をカンチレバーに固定した例)。測定は、大気中 (気温 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) で行なった。接着仕事は、接触角法により求めた表面エネルギーより算出した<sup>1)</sup>。表面粗さはAFMにより評価した。

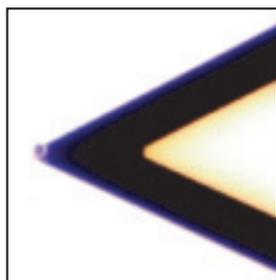


Fig.4 Photograph of a 9 $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  particle attached to a silicon nitride cantilever

### 4 仮説 ～付着力を決定付ける力～

実験に先立ち、付着力にはどのような因子が影響してくるのかをパラメーター抽出した。その上で、抽出したパラメーターが付着力にどのように影響してくるかの仮

説を立てた。

まず、低湿環境下での場合を考えると、付着力に影響を与える特に大きな因子としては、「粒子-固体表面間に働く力」と「粒子-固体表面の接触面積」が考えられる。粒子と固体表面の間に働く力が大きければ大きいほど、また粒子と固体表面の間の接触面積が大きければ大きいほど付着力も大きくなるという考え方である。そのうち、「粒子-固体表面間に働く力」としては、表面間に働く非静電的な力と接触電位差による力があげられる。よって付着力は次式のような因子から成ると仮定した。

$$\begin{aligned}
 & \text{[付着力 } F \text{]} \\
 & \propto \text{[f (粒子-固体表面間に働く力)]} \times \text{[f (接触面積)]} \\
 & \propto \text{[f (表面間に働く非静電的な力)} \\
 & \quad + \text{f (接触電位差による力)]} \\
 & \quad \times \text{[f (接触面積)]} \dots\dots(1)
 \end{aligned}$$

ここで、今回用いたサンプルの仕事関数はほぼ同一の値であり、かつ値も小さかったため、仕事関数の項を無視し、(1)式を(2)式のように簡略化して考えた。

$$\begin{aligned}
 & \text{[付着力 } F \text{]} \\
 & \propto \text{[f (表面間に働く非静電的な力)]} \\
 & \quad \times \text{[f (接触面積)]} \dots\dots(2)
 \end{aligned}$$

(2)式の成分を細分すると、「表面間に働く非静電的な力」には粒子と固体表面の表面エネルギーが影響し、また「粒子-固体表面の接触面積」としては、粒子と固体表面の表面粗さ、表面膜物性 (表面硬度、弾性等)、粒子の粒径が影響してくると考えられる。よって、(2)式はさらに(3)式のように展開できる。

$$\begin{aligned}
 & \text{[付着力 } F \text{]} \\
 & \propto \text{[f (粒子と固体表面の表面エネルギー)]} \\
 & \quad \times \text{[f (表面粗さ,表面膜物性,粒子径)]} \\
 & \quad \dots\dots(3)
 \end{aligned}$$

以上より、低湿環境下において付着力に影響を与える大きな因子としては、粒子と固体表面の表面エネルギー、表面粗さ、粒子の粒径、表面膜物性があると仮定し、それらの個々の影響を調べた。

さらに、高湿条件下では液架橋力も付着力に影響を及ぼすと考えられるため、吸湿性の高い粒子 ( $\text{SiO}_2$ ) と低い粒子 (PMMA) をプローブにして、付着力がどのように変動するかを比較した。

## 5 結果と考察

### 5.1 表面エネルギーの影響

非静電的な付着力には、固体表面と粒子両方の表面エネルギーが影響すると考えられる。これらの影響を検討するにあたり、接着仕事(Wa)の理論式(4)を用いた<sup>1)~4)</sup>。(4)式は、二物体の表面エネルギー各成分の影響を同時に評価でき、かつこの式により求めた値は、二つの物体の親和性の指標となるものである。

$$W_a = 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} + 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{1/2} \dots\dots\dots(4)$$

$\gamma_1$ : プローブの表面エネルギー

$\gamma_2$ : 固体表面の表面エネルギー

d: 表面エネルギーの分散力成分

p: 表面エネルギーの極性力成分

ここでは、粒径5 $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>をプローブにし、付着力の接着仕事依存性を調べた。その際、接着仕事の影響のみを考察するために、平滑なガラス基板に各種シランカップリング剤で表面改質を施したものをサンプルとして用いた。この処理を行なったサンプルは、表面エネルギーが種々に異なっており、かつ表面粗さと表面膜物性が統一されている。

実験の結果、SiO<sub>2</sub>との接着仕事小さいフッ素系の固体表面から、SiO<sub>2</sub>との接着仕事の大きいガラスまで、ほぼ直線のプロットが得られ、付着力は接着仕事に比例して大きくなることが確認できた(Fig. 5)。このことから、付着力は、固体表面と粒子両方の表面エネルギー及びそれらの親和性に依存していると言える。

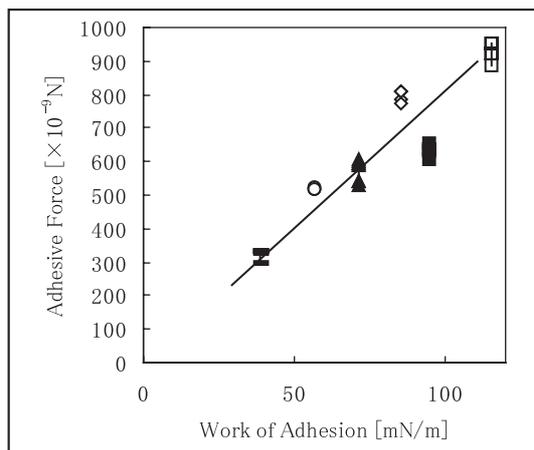


Fig.5 Relationship between adhesive force and work of adhesion

### 5.2 表面粗さの影響

付着力に影響を与える因子のうち、表面粗さ以外の要因を排除するために、表面エネルギーと表面膜物性が統一されており、かつ表面粗さのみが異なる有機ポリマーをサンプルとして用意し、これらのサンプルと粒径5 $\mu\text{m}$

のSiO<sub>2</sub>プローブを用いて、付着力の表面粗さ依存性を調べた。その結果、表面粗さが粗い(表面粗さRaが大きい)ほど付着力が小さい傾向にあることが分かった(Fig. 6)。

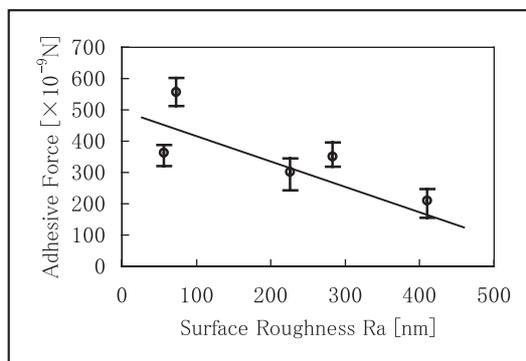


Fig.6 Relationship between adhesive force and surface roughness

このような結果が得られた理由については、Fig. 7のようなイメージ図を仮定して次のように予想した。

今回用いたサンプルは、表面に粒子の粒径よりも小さな突起が多いほど、表面粗さRaが大きく(表面粗さが粗く)なっている。表面に粒子の粒径よりも小さな突起が多いほど、粒子-固体表面間の接触面積が小さく、結果として付着力も小さくなり(Fig. 7(c))、逆に表面に突起が少ないほど、粒子-固体表面間の接触面積が大きくなり、その結果として付着力も大きくなる(Fig. 7(a))。よって、表面粗さが粗いほど(固体表面に粒子の粒径よりも小さな突起が多いほど)付着力が小さい傾向にあったのではないかと考えられる。

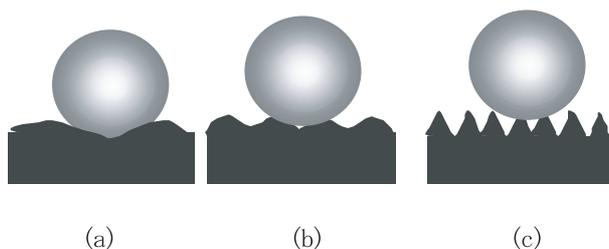


Fig.7 Contact between solid surface and particle

### 5.3 プローブの粒子径の影響

有機ポリマーをサンプルとし、プローブとしては粒径5, 7, 9 $\mu\text{m}$ のSiO<sub>2</sub>プローブを用いて付着力の粒子径依存性を調べた。その結果の一例をFig. 8に示す。

Fig. 8より、粒子の粒径が大きくなるほど、付着力が大きくなる傾向にあることが分かる。この理由としては、粒子-固体表面間の接触面積が粒子の粒径に依存して大きくなり、結果として付着力が大きくなったことが推測できる。

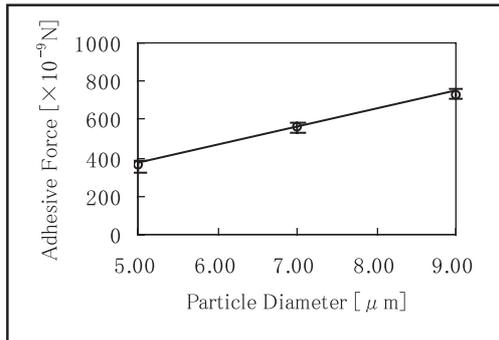


Fig.8 Relationship between adhesive force and particle diameter

#### 5. 4 表面膜物性の影響

表面エネルギー、表面粗さを統一したサンプルを用意し、付着力の表面膜物性依存性を調べた。その結果、付着力と表面膜物性（表面硬度、弾性）との間には相関が見られなかった。この原因については、今回の測定にあたっては、プローブのサンプルに対する押し込み量が数nmと非常に小さく、測定が表面の粘弾性的な性質を受けない範囲で行なわれたためであると考えられる。

#### 5. 5 粒子の材質の影響

粒子の材質が吸湿性であるかそうでないかの違いにより、付着力がどのように変動するかを真球状のSiO<sub>2</sub>（吸湿性大）とPMMA（吸湿性小）をそれぞれプローブとして調べた。サンプルとしてはガラス、並びにガラスにシランカップリング剤でフッ素処理を施したものをを用いた。

実験の結果、吸湿性の小さいPMMAでは、高温環境であっても低温環境であっても付着力はほぼ一定の値を示し、環境変動がほとんど見られなかったが（Fig. 9）、吸湿性の高いSiO<sub>2</sub>では、環境により付着力が大きく変動し、特に高温条件下では付着力が非常に大きいことが分かった（Fig.10）。

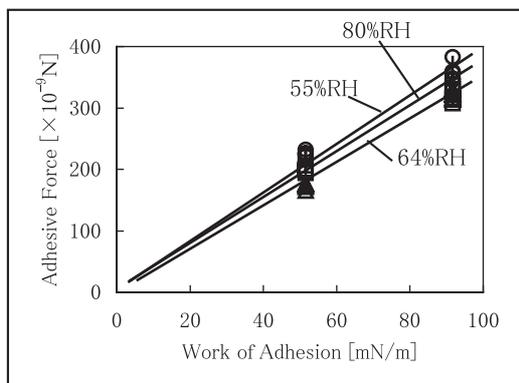


Fig.9 Relationship between relative humidity and adhesive force measured by PMMA attached cantilever

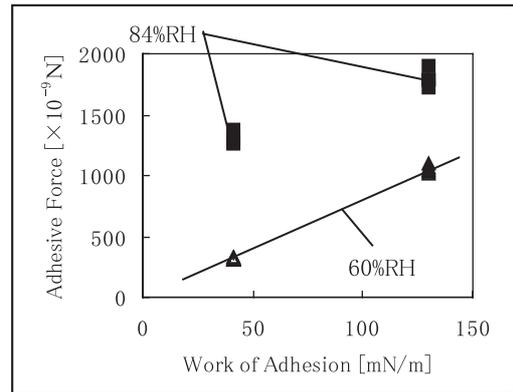


Fig.10 Relationship between relative humidity and adhesive force measured by SiO<sub>2</sub> attached cantilever

## 6 まとめ

非静電的付着力に影響を与える大きな因子としては、粒子と固体表面それぞれの表面エネルギー、表面粗さ、粒子の粒径、湿度が挙げられ、これらはそれぞれ以下のように付着力に影響していることが分かった。

- 表面エネルギー：付着力は、固体表面と粒子両方の表面エネルギー及びそれらの親和性の指標となる接着仕事に依存しており、接着仕事が大きいかほど付着力も大きい。
- 表面粗さ：固体表面に粒子の粒径よりも小さな突起が多いほど、付着力が小さい。
- 粒子の粒径：粒子の粒径がトナーと同等程度の場合、粒径が大きくなるほど付着力は大きくなる傾向がある。
- 湿度：吸湿性の高い粒子を用いた場合には、高温環境下で付着力が大きくなる。

この研究成果は、粒子挙動解析の進展に大きく寄与し、イメージング技術の進歩に貢献したとして、2001年度日本画像学会研究奨励賞を受賞した。今後も引き続きこの評価手法を用い、微小粒子を扱う系での物性評価に役立てていく予定である。また今後さらに、技術開発のベースとなる新評価法/分析手法の基盤技術開発に取り組み、技術開発効率の向上に貢献していく所存である。

#### ●参考文献

- 1) 石井淑夫、ぬれの評価・制御と関連現象のトラブル対策、(株)総合技術センター講習会テキスト (1998)
- 2) 井本稔 接着の基礎理論 (株)高分子刊行会
- 3) J.N.イスラエルアチヴィリ著 近藤保、大島広行訳表面間力と表面力
- 4) A.Kawai, Journal of Adhesion Society of Japan, Vol.31, No.6,(1995) 237